

1A-79

M

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-88025

(43)公開日 平成6年(1994)3月29日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/04	LRU	8319-4 J		
C 0 8 K 5/54	ZAB			
C 0 9 D 183/04	PMS	8319-4 J		
C 1 0 M 107/50		9159-4H		
// C 1 0 N 50:02				

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平4-264286	(71)出願人	000221111 東芝シリコン株式会社 東京都港区六本木6丁目2番31号
(22)出願日	平成4年(1992)9月7日	(72)発明者	堀江 豊 東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコン株式会社内
		(72)発明者	桑原 美知 東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコン株式会社内
		(74)代理人	弁理士 諸田 英二

(54)【発明の名称】 シリコンコーティング剤用希釈剤

(57)【要約】

【構成】 本発明は、繰返し純シロキサン単位数3～8の環状シロキサンと、繰返し純シロキサン単位数6以下の鎖状シロキサンとからなる群より選ばれる1種もしくは2種以上の低分子量シロキサンを含むことを特徴とするシリコンコーティング剤用希釈剤である。

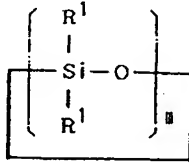
【効果】 本発明のシリコンコーティング剤用希釈剤によれば、滑り性に優れ、かつ膜厚が均一で、乾きムラ、ハジキ現象のほとんどない硬化皮膜を形成し得るシリコンコーティング剤を与え、このコーティング剤は注射針、カッター、メスなどのコートに好適に使用される。

1

【特許請求の範囲】

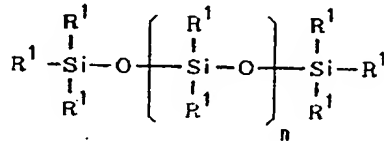
【請求項1】 一般式化1

【化1】



(式中R¹ は水素原子又は 1価の炭化水素基を表し、n は 3~8 の整数を示す) で示される環状シロキサンと、
一般式化2

【化2】



(式中R¹ は水素原子又は 1価の炭化水素基を表し、n は 0又は1~6 の整数を示す) で示される鎖状シロキサンとからなる群より選ばれる 1種もしくは 2種以上の低分子量シロキサンを含むことを特徴とするシリコンコーティング剤用希釈剤。

【請求項2】 シリコンコーティング剤が、金属製品表面に滑り性を付与するシリコンコーティング剤である、請求項1記載のシリコンコーティング剤用希釈剤。

【請求項3】 シリコンコーティング剤が、注射針のためのコーティング剤である、請求項1記載のシリコンコーティング剤用希釈剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、塗布表面への滑り性付与効果および均一塗布性に優れたシリコンコーティング剤を与えるシリコンコーティング剤用希釈剤に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、物質の表面に皮膜を形成して滑り性を向上させる目的で、有機シリコン含有ポリマーがシリコンコーティング剤として広く用いられている。このシリコンコーティング剤についての従来技術を挙げれば、特公昭 46-3627号公報には、カミソリ刃、皮下注射用針、ハサミ、メスなどの金属製表面に、アミノアルキルシロキサンとジメチルシロキサンとの共重合体を有機溶媒で希釈したシリコンコーティング剤を塗布・硬化させることにより、金属製品における表面滑りの耐久性を改善し得ることが記載されている。更に、特公昭 62-52796号公報には、金属、木材、プラスチック表面に、アミノ基含有シランとエポキシ基含有シランとの反応物と、ポリジオルガノシロキサンの反応生成物を不

2

活性溶媒に希釈したシリコンコーティング剤を塗布・硬化させることにより、塗布表面の滑り性を向上させ得ることが記載されている。

【0003】また、上述した従来のシリコンコーティング剤は、シリコン成分をトルエン、イソプロパノール、フロン等の有機溶剤で30~50% (重量%、以下同じ) 程度に希釈した状態で市販され、使用時に更にn-ヘキサン、フロン、イソプロパノール、塩素化炭化水素等の有機溶剤を加えてシリコン成分が 2~5 %程度になるように希釈し、物品に塗布・硬化させて皮膜を形成させる。

【0004】しかしながら、上述のようにシリコン成分について改良したり上述の有機溶剤で希釈後に使用しても、従来のシリコンコーティング剤は塗布表面への滑り性付与効果が十分でなかったり、均一な膜厚の皮膜形成が困難で、乾きムラ、ハジキ現象などを生じ易いという欠点があり、これら両方の欠点の改善が望まれていた。

【0005】これを改善する目的で、塩化メチレンとメタノールの混合溶液を希釈溶剤とすることが特開平3-292377号公報に示されているが、塩化メチレンなどの塩素化炭化水素は、フロンと同様にオゾン層破壊につながるおそれがあり、地球環境面からその使用は好ましいものではない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、塗布表面への滑り性付与効果に優れているうえ、均一塗布性に優れ、さらに環境衛生上からも好ましいシリコンコーティング剤を与えるシリコンコーティング剤用希釈剤を提供することを目的とする。

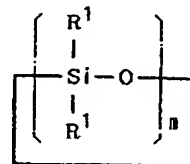
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を進めた結果、特定の低分子量液状シリコンをシリコンコーティング剤用希釈剤として用いた場合、塗布した物品の表面における滑り性に優れ、かつ膜厚が均一で、乾きムラ、ハジキ現象がほとんどない硬化皮膜が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明のシリコンコーティング剤用希釈剤は、一般式化3

【0009】

【化3】



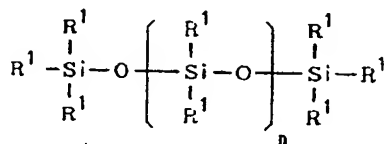
(式中R¹ は水素原子又は 1価の炭化水素基を表し、n

3

は3~8の整数を示す)で示される環状シロキサンと、
一般式4

【0010】

【化4】



(式中R¹は水素原子又は1価の炭化水素基を表し、nは0又は1~6の整数を示す)で示される鎖状シロキサンとからなる群より選ばれる1種もしくは2種以上の低分子量シロキサンを含むことを特徴とする。

【0011】ここでR¹は、互いに同一又は相異なる水素原子又は1価の炭化水素基を表し、炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、フェニル基、トリル基などのアリール基が例示され、これらのうち合成のし易さ、原料の入手のし易さから、水素原子又はメチル基が好ましい。

【0012】前記一般式3で示される環状シロキサンの繰返し単位の数mは3~8の整数である。9以上の場合、揮発速度が遅く、コーティング皮膜形成後の除去が困難となり不適である。揮発速度および合成のし易さからはmは3~6の整数が好ましい。

【0013】また前記一般式4で示される鎖状シロキサンの繰返し単位の数nは0又は1~6の整数である。7以上の場合、前記環状シロキサンの場合と同様に、揮発速度が遅く、コーティング皮膜形成後の除去が困難となり不適である。揮発速度からnは0か1~3の整数が好ましい。

【0014】本発明のシリコンコーティング剤用希釈剤は、シリコンコーティング剤のシリコン有効成分が0.1~80重量%に希釈されるように使用される。0.1重量%未満では、十分な膜厚のコーティング皮膜が形成されにくくなり、80重量%を超えると、均一な膜厚のコーティング皮膜が得られにくくなる。好ましくは、1~20重量%に希釈されるように使用される。

【0015】なおこの場合、シリコンコーティング剤のシリコン成分に特に制限はなく、種々のシリコン成分が使用可能であるが、例えば特公昭46-3627号公報に記載されたアミノアルキルシロキサンとジメチルシロキサンとの共重合体、特公昭62-52796号公報に記載されたアミノ基含有シランとエポキシ基含有シランとの反応物とポリジオルガノシロキサンとの反応生成物、特公平3-46499号公報に記載された、アルケニル基含有ポリオルガノシロキサンと架橋用及び連鎖延長用のポリオルガノハイドロジェンシロキサン及び非反応性のオルガノポリシロキサンより成る組成物などが例示される。

【0016】これらの中ではアミノアルキルシロキサン

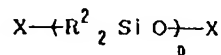
4

とジメチルシロキサンとの共重合体、アミノ基含有シランとエポキシ基含有シランとの反応物とポリジオルガノシロキサンとの反応生成物が好ましく使用され、特に後者の反応生成物が好ましく使用される。前者の例としては、以下の様なものが具体的に例示される。

(1) 一般式

【0017】

【化5】



(ここでXは水酸基又は加水分解性基、R²は水素原子又は1価の炭化水素基、pは1~10,000の整数を示す)で示されるポリジオルガノシロキサン 100重量部及び

(2) 一般式

【0018】

【化6】Q¹₂N-R³-SiR⁴_qY_{3-q}

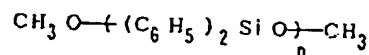
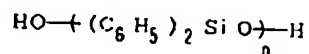
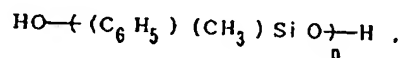
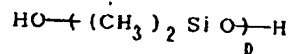
(ここでQ¹は水素原子、メチル基又は-CH₂CH₂NH₂、R³は2価の炭化水素基、R⁴は水素原子又は1価の炭化水素基、Yは水酸基又は加水分解性基、qは0又は1~2の整数を示す)で示されるアミノ基含有シラン 1~40重量部を反応させ重合することによって得られるアミノ基含有ポリシロキサンを主成分とするシリコンコーティング剤。

【0019】ここでR²及びR⁴の1価の炭化水素基としてはR¹と同様の置換基が例示される。またR³の2価の炭化水素基としては、-CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-などが例示される。X及びYの加水分解性基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などのアルコキシ基;プロペノキシ基などのアルケニルオキシ基;アセトキシ基、ベンゾキシ基などのアシロキシ基;アセトンオキシム基、ブタノンオキシム基などのオルガノオキシム基、ジメチルアミノキシ基、ジエチルアミノキシ基などのオルガノアミノキシ基;ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基などのオルガノアミノ基;N-メチルアセトアミド基などのオルガノアミド基などが例示される。前記一般式5で示される

(1) ポリジオルガノシロキサンとしては、

【0020】

【化7】



5

などが例示される。ここで p は1~10,000の整数であり、好ましくは5~6,000であり、特に25℃での粘度が50~100,000cStであるものが好ましい。

【0021】前記一般式化6で示される(2)アミノ基含有シランとしては、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 N -(β -アミノエチル)アミノメチルトリメトキシシラン、 γ -(N -(β -アミノエチル)アミノ)プロピルトリメトキシシラン、 γ -(N -(β -アミノエチル)アミノ)プロピルメチルジメトキシシラン、 N -(β -アミノエチル)アミノメチルトリブトキシシラン、 γ -(N -(β -(N -(β -アミノエチル)アミノ)エチル)アミノ)プロピルトリメトキシシランなどが例示される。

【0022】この(2)アミノ基含有シランは、前記一般式化5で示される(1)ポリジオルガノシロキサン100重量部に対して1~40重量部使用される。1重量部より少ないと得られるコーティング皮膜の良好な滑り性、基材に対する密着性が得られにくくなり、40重量部より多いと良好な耐久性が得られにくくなる。

【0023】(1)ポリシロキサンと(2)アミノ基含有シランとの重合反応は、例えば両者を混合して、必要ならば触媒及び溶剤を使用して加熱攪拌することにより得られる。触媒としては、加水分解・縮合反応用の触媒、付加反応用の触媒など、原料の官能基の種類により適宜選ぶことができる。

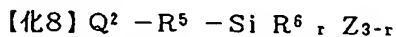
【0024】また重合反応の反応時間、反応温度等を制御することにより、所望の重合度を得ることができる。

【0025】また前述した好ましいシリコンコーティング剤のシリコン有効成分のうち、後者のものとして30は、以下のようなものが具体的に例示される。

(3)1分子中に少なくとも1個のシラノール基を有するポリジオルガノシロキサン100重量部、および

(4)(a)前記一般式化6で示されるアミノ基含有シランと(b)一般式化8

【0026】



(ここで Q^2 はグリシドキシ基又はエポキシシクロヘキシル基、 R^5 は2価の炭化水素基、 R^6 は水素原子又は1価の炭化水素基、 Z は水酸基又は加水分解性基、 r は400又は1~2の整数を示す)で示されるエポキシ基含有シランとの反応物0.1~20重量部を反応させ、その反応生成物を主成分とするシリコンコーティング剤。

【0027】ここで R^5 の2価の炭化水素基としては、 R^3 と同様の基が例示される。また R^6 の1価の炭化水素基としては、 R^1 と同様の置換基が例示される。また Z の加水分解性基としては、 X と同様の基が例示される。

【0028】1分子中に少なくとも1個のシラノール基を有する(3)ポリジオルガノシロキサンとしては、前記50

6

一般式化5で例示されるシロキサン、片末端がシラノール基又は加水分解性基で閉塞され、他端がトリメチルシリル基で閉塞されたポリジオルガノシロキサンなどが例示される。このシロキサンは25℃での粘度が、20~1,000,000cSt、好ましくは100~100,000cStのものが使用される。

【0029】(a)アミノ基含有シランとしては前述の一般式化6と同様のものが例示される。また前記一般式化8で示される(b)エポキシ基含有シランとしては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジエトキシシランなどが例示される。

【0030】アミノ基含有シランとエポキシ基含有シランの(4)反応物は、(a)アミノ基含有シラン1モルに対して(b)エポキシ基含有シラン0.5~3.0モル好ましくは0.75~1.5モルを加え、攪拌下で加熱して反応させることにより得られる。この(4)反応物の0.1~20重量部、好ましくは1~10重量部を、シラノール基を含有する(3)ポリジオルガノシロキサン100重量部と混合し、必要に応じて溶剤を使用して、加熱し反応させることにより、シリコンコーティング剤が得られる。

【0031】本発明に示すシリコンコーティング剤には、本発明の特徴を損なわない範囲で、各種の有機溶剤を使用することができる。このような有機溶剤としては、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、 n -ヘキサン、 n -ヘプタン、ナフサ、ミネラルスピリット、石油ベンジン等の炭化水素系溶剤、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素系溶剤、エチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテルのようなエーテル系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミルのようなエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン系溶剤、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコールのようなアルコール系溶剤が挙げられる。

【0032】

【実施例】以下実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。ここで実施例中「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」を示し、粘度は25℃での値を示す。

【0033】調製例1

γ -アミノプロピルトリメトキシシランと γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの等モル量を80~100℃で3時間反応させて得た反応物0.5部、両末端がシラノール基で閉塞された粘度20,000cStのポリジメチルシ

ロキサン20部、片末端がシラノール基で閉塞され、他端がトリメチルシリル基で閉塞された粘度1500cStのポリジメチルシロキサン19.5部及びトルエン60部から成る混合物を80℃で8時間反応させ、無色透明溶液（コーティング剤A）を得た。

【0034】実施例1～3、比較例1～4

調製例1で得られたシリコンコーティング剤Aを、表1に表す実施例1～3、比較例1～4の希釈剤を用いてシリコン有効成分が3%になるように希釈した。

【0035】次に表面を清浄にしたSUSプレート（幅70mm×長さ150mm×厚さ0.5mm）に前述の希釈液を流し塗りした後、室温で24時間乾燥硬化させた。なお、コー*

*ティングをしないプレートを参考例とした。得られたコーティング膜表面の動摩擦係数を下記条件で測定するとともに、コーティング膜表面状態を目視観察し、下記基準により評価した。結果を表1に示す。

【0036】動摩擦係数測定条件

接触先端部…SUS、荷重…80g、速度…20mm/min、温度…25℃、湿度…50%RH。

【0037】コーティング膜表面状態の評価基準

膜厚 ◎：均一、○：ほぼ均一、△：ややムラ有り、×：不均一。

【0038】

【表1】

例	希釈剤	動摩擦係数	表面状態
実施例1	ヘキサメチルジシロキサン	0.114	◎
実施例2	オクタメチルシクロテトラシロキサン	0.118	◎
実施例3	デカメチルシクロペンタシロキサン	0.120	◎
比較例1	n-ヘキサン	0.150	△
比較例2	フロン113	0.123	◎
比較例3	塩化メチレン	0.125	○
比較例4	トルエン	*	×
参考例	（コーティング無し）	0.365	—

*：膜が不均一で、測定値のばらつきが大きく、正確な数値を測定できない。

【0039】

【発明の効果】本発明のシリコンコーティング剤用希釈剤は、滑りに優れ、かつ膜厚が均一で、乾きムラ、ハジキ現象のほとんどない硬化皮膜を形成し得るシリコンコーティング剤を与える。さらに本発明のシリコンコーティング剤用希釈剤は、地球環境に対する影響の少ないものである。従って本発明の希釈剤を用いてシリコンコーティングすると、例えば金属製注射針の刺通時の痛感を大幅に減少することができる。またカット ※

※一、メス、はさみについては切削時の抵抗を低減して軽い力で良く切れるなどの効果を与えるものである。

【0040】本発明のシリコンコーティング剤用希釈剤は、上述の注射針、カッター、メス、はさみ、カミソリ、ナイフなどのコートを始め、その他に食器のフォーク、裁縫針、ジッパー、ステープラー針、くし、カード、チケット、コインなどの滑り性等改善用のコート、さらにはビンコート、プラスチックコート、木材コートなどにも好ましく使用されるものである。